

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294843

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl.

C09J201/00

C09J 7/02

C09J133/06

C09J161/06

C09J163/00

H01L 21/60

H01L 23/12

(21)Application number : 2000-111640

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.04.2000

(72)Inventor : KIGOSHI SHOJI

OSAWA YOKO

SHINOHARA HIDEKI

(54) ADHESIVE COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR APPARATUS, ADHESIVE SHEET FOR SEMICONDUCTOR APPARATUS USING THE SAME, AND SEMICONDUCTOR APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To industrially produce a new adhesive composition for semiconductor apparatus having excellent processability, bond strength, wire bonding properties, heat cycle reliability and reflow resistance, an adhesive sheet for semiconductor apparatus using the same, and a semiconductor apparatus, and to improve the reliability of the semiconductor apparatus and the economic efficiency based on ready processability.

SOLUTION: This adhesive composition for semiconductor apparatus is characterized in that the adhesive composition forms (B) the adhesive layer of the semiconductor apparatus having a structure obtained by laminating (A) a circuit board layer composed of an insulator layer and a conductor pattern, (B) the adhesive layer and (C) a semiconductor integrated circuit in this order and connecting the (C) the semiconductor integrated circuit to (A) the circuit board layer by wire bonding. The adhesive composition comprises at least one kind of a thermoplastic resin and at least one kind of a thermosetting resin as essential components, the adhesive composition after heating and curing has at least one softening point in the temperature range of -65°C to 50°C and a modulus of elasticity E' at a temperature of 100°C to 150°C is $1\text{ MPa} \leq E' \leq 500\text{ MPa}$. This adhesive sheet for the semiconductor apparatus uses the adhesive composition. This semiconductor apparatus uses the adhesive composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-294843
(P2001-294843A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 J 201/00		C 0 9 J 201/00	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0
133/06		133/06	5 F 0 4 4
161/06		161/06	
163/00		163/00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-111640(P2000-111640)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成12年4月13日(2000. 4. 13)	(72) 発明者	木越 将次 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	大澤 洋子 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	篠原 英樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いた半導体装置用接着剤シートならびに半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 加工性、接着力、ワイヤーボンディング性、熱サイクル信頼性および耐リフロー性に優れる新規な半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いた半導体装置用接着剤シートならびに半導体装置を工業的に提供するものであり、半導体装置の信頼性および易加工性に基づく経済性を向上させる。

【解決手段】 (A) 絶縁体層および導体パターンからなる配線基板層、(B) 接着剤層、(C) 半導体集積回路の順で積層され、(C) 半導体集積回路と(A) 配線基板層がワイヤーボンディングにより接続された構造を有する半導体装置の(B) 接着剤層を形成する半導体装置用接着剤組成物であって、該接着剤組成物が必須成分として熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂をそれぞれ少なくとも1種類含み、加熱硬化後の接着剤組成物が、 $-65^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に少なくとも1つの軟化点を有し、かつ $100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ における弾性率 E' が $1\text{MPa}\leq E'\leq 500\text{MPa}$ であることを特徴とする半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いた半導体装置用接着剤シートならびに半導体装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)絶縁体層および導体パターンからなる配線基板層、(B)接着剤層、(C)半導体集積回路の順で積層され、(C)半導体集積回路と(A)配線基板層がワイヤーボンディングにより接続された構造を有する半導体装置の(B)接着剤層を形成する半導体装置用接着剤組成物であって、該接着剤組成物が必須成分として熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂をそれぞれ少なくとも1種類含み、加熱硬化後の接着剤組成物が、 $-65^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に少なくとも1つ以上の軟化点を有し、かつ $100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ における弾性率 E' が $1\text{MPa}\leq E'\leq 500\text{MPa}$ であることを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。

【請求項2】加熱硬化後の接着剤組成物が、 $-65^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ および $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域にそれぞれ少なくとも1つの軟化点を有することを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項3】接着剤組成物に含まれる熱可塑性樹脂が、炭素数1～8の側鎖を有するアクリル酸および／またはメタクリル酸エステルとカルボキシル基を必須成分とする樹脂(D)、および炭素数1～8の側鎖を有するアクリル酸および／またはメタクリル酸エステルとエポキシ基、水酸基、アミノ基、メチロール基、ビニル基、シラノール基から選ばれる少なくとも1種の官能基を必須成分とする樹脂(E)をそれぞれ1種以上含むことを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項4】接着剤組成物が熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂および／またはフェノール樹脂を含むことを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項5】接着剤組成物が、可使時間50時間以上のカチオン重合性硬化剤および／またはアニオン重合性硬化剤を少なくとも1種含むことを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれか記載の半導体装置用接着剤組成物を接着剤層とし、かつ少なくとも1層以上の剥離可能な保護フィルム層を有する半導体装置用接着剤シート。

【請求項7】請求項6記載の半導体装置用接着剤シートを用いた半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路をワイヤーボンディング方式で半導体集積回路接続用基板(インターポーザー)に接続し、パッケージ化する際に、半導体集積回路接続用基板を構成する絶縁体層および導体パターンからなる配線基板層と半導体集積回路を接着し、かつ温度差によりそれぞれの層間に発生する熱応力を緩和する機能を有する接着剤組成物およびそれを用いた半導体装置用接着剤シートならびに半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体集積回路(IC)パッケージとして、デュアルインラインパッケージ(DIP)、スモールアウトラインパッケージ(SOP)、クアッドフラットパッケージ(QFP)等のパッケージ形態が用いられてきた。しかし、ICの多ピン化とパッケージの小型化に伴って、最もピン数を多くできるQFPにおいても限界に近づいている。これは特にプリント基板に実装する際に、リードの平面性が保ちにくいことやプリント基板上の半田の印刷精度が得にくいことなどによる。そこで、近年多ピン化、小型化の手段としてBGA方式、LGA方式、PGA方式、等が実用化されてきた。中でもBGA方式はプラスチック材料の利用による低コスト化、軽量化、薄型化の可能性が高く注目されている。

【0003】図1にBGA方式の例を示す。BGA方式は、ICを接続した半導体集積回路接続用基板の外部接続部としてICのピン数にほぼ対応する半田ボールを格子状(グリッドアレイ)に有することを特徴としている。プリント基板への接続は、半田ボール面をすでに半田が印刷してあるプリント基板の導体パターン上に一致するように乗せて、リフローにより半田を融解して行なわれる。最大の特徴は、インターポーザーの面を使用できるため、QFP等の周囲の辺しか使用できないパッケージと比較して多くの端子を少ないスペースに配置できることにある。この小型化機能をさらに進めたものに、チップスケールパッケージ(CSP)があり、マイクロBGA(μ -BGA)、ファインピッチBGA(FP-BGA)、メモリーBGA(m-BGA)、ボードオンチップ(BOC)等の構造が提案されている。 μ -BGAはインターポーザーからビームリードを出してICと接続することが特徴であり、m-BGA、BOC(図1)、FP-BGAではICとインターポーザー間はワイヤーボンディング接続される。ワイヤーボンディング接続は微細ピッチの対応が難しい反面、煩雑なビームリード加工が不要であり、かつ従来のリードフレーム用のワイヤーボンダーが使用できるため、コスト的に有利である。

【0004】一方、ワイヤーボンディング方式のBGA(CSP)パッケージは以下のような課題がある。

(a) ICとインターポーザーを接着する接着剤が必要。(b) (a)の接着剤はワイヤーボンディングの適した硬さが必要。(c) 一方、同時に(a)は温度サイクルやリフローの際に半田ボールにかかる熱応力を緩和するために柔軟性が必要。(d) リフロー回数が多いのでより高い耐リフロー性が必要。これらは相反する特性であり、特に(b)および(c)は両立が困難である。一般には柔軟性を重視して、柔らかい接着剤を使用し、導体となる銅箔厚みや、導体上のニッケルメッキ厚みを適正化し、ワイヤーボンディング性を改善している。特

に、インターポーザーにTABテープやフレキシブルプリント基板を用いたCSPでは、ICサイズインターポーザーサイズがほぼ等しいため、温度サイクル時の応力の影響が大きく、上記の課題は重要である。

【0005】このような観点から、従来は接着剤層として弾性率が低い熱可塑樹脂あるいはシリコンエラストマ（特公平6-50448号公報）などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の接着剤組成物ではワイヤーボンディング性、温度サイクル性、耐リフロー性において必ずしも十分な特性が得られなかった。たとえば、熱可塑性樹脂からなる接着剤組成物では初期の接着力が確保できるならば加熱キュアが不要であるという利点がある反面、ワイヤーボンディングおよび半田リフローに耐えるように高い軟化点に設計すると、貼り合わせ工程で樹脂の軟化点を越える高い加熱、加圧を必要とするという問題がある。一方、熱硬化樹脂からなる接着剤シートでは、ワイヤーボンディングおよび半田リフローに耐える強度を有するが、柔軟性がなく温度リフロー性に劣る。また、硬化反応の進行によるわずかな粘度の増加によって位置ずれによる不良が発生する場合がある。

【0007】本発明はこのような問題点を解決し、ワイヤーボンディング性、温度サイクル性、耐リフロー性に優れた新規な半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いた半導体装置用接着剤シートならびに半導体装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、
（A）絶縁体層および導体パターンからなる配線基板層、（B）接着剤層、（C）半導体集積回路の順で積層され、（C）半導体集積回路と（A）配線基板層がワイヤーボンディングにより接続された構造を有する半導体装置の（B）接着剤層を形成する半導体装置用接着剤組成物であって、該接着剤組成物が必須成分として熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂をそれぞれ少なくとも1種類以上含み、加熱硬化後の接着剤組成物が、 $-65^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に少なくとも1つ以上の軟化点を有し、かつ $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ における弾性率 E' が $1\text{MPa} \leq E' \leq 500\text{MPa}$ であることを特徴とする半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いた半導体装置用接着剤シートならびに半導体装置である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上記の目的を達成するために半導体装置用接着剤組成物の接着剤成分の硬化後の軟化挙動および弾性率特性を鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の混合状態を制御し、かつ熱硬化樹脂の硬化剤を巧みに組み合わせることにより、優れたワイヤーボンディング性、温度サイクル性、耐リ

フロー性に優れた、半導体集積回路接続用基板に適した半導体装置用接着剤組成物が得られることを見出し、本発明に至ったものである。

【0010】本発明の半導体装置とは、（C）シリコンなどの半導体基板上に素子が形成された後、切り分けられた半導体集積回路（ベアチップ）が（A）絶縁体層および導体パターンからなる配線基板層に、（B）本発明の接着剤層で接着され、かつ（C）半導体集積回路と

（A）配線基板層がワイヤーボンディングにより接続された構造を有するものであれば、形状、材料および製造方法は特に限定されない。

【0011】（A）はベアチップの電極パッドとパッケージの外部（プリント基板、TABテープ、等）を接続するための導体パターンを有する層であり、絶縁体層の片面または両面に導体パターンが形成されているものである。ここでいう絶縁体層は、ポリイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、等のプラスチックあるいはエポキシ樹脂含浸ガラスクロス等の複合材料からなる、厚さ $10 \sim 125\mu\text{m}$ の可撓性を有する絶縁性フィルム、アルミナ、ジルコニア、ソーダガラス、石英ガラス等のセラミック基板が好適であり、これらから選ばれる複数の層を積層して用いても良い。また必要に応じて、絶縁体層に、加水分解、コロナ放電、低温プラズマ、物理的粗面化、易接着コーティング処理等の表面処理を施すことができる。

【0012】導体パターンの形成は、一般にサブトラクティブ法あるいはアディティブ法のいずれかで行なわれるが、本発明ではいずれを用いてもよい。サブトラクティブ法では、該絶縁体層に銅箔等の金属板を絶縁性接着剤（本発明の接着剤組成物も用いることができる。）により接着するか、あるいは金属板に該絶縁体層の前駆体を積層し、加熱処理などにより絶縁体層を形成する方法で作成した材料を、薬液処理でエッチングすることによりパターン形成する。ここでいう材料として具体的には、リジッドあるいはフレキシブルプリント基板用銅張り材料やTABテープを例示することができる。一方、アディティブ法では、該絶縁体層に無電解メッキ、電解メッキ、スパッタリング等により直接導体パターンを形成する。いずれの場合も、形成された導体に腐食防止のため耐食性の高い金属がメッキされていてもよい。このようにして作成された（A）の配線基板層には必要によりビアホールが形成され、メッキにより両面に形成された導体パターン間がメッキにより接続されていてもよい。

【0013】（B）は、（A）と（C）の接着に主として用いられる接着剤層である。しかし、（A）と他の部材（たとえばICと放熱板等）との接着に用いることは何等制限されない。この接着剤層は半導体集積回路接続

用基板に半硬化状態で積層される場合が通常であり、積層前あるいは積層後に30～200℃の温度で適当な時間予備硬化反応を行なわせて硬化度を調節することができる。この接着剤層は本発明の半導体装置用接着剤組成物（以下接着剤組成物と称する）から形成され、該接着剤組成物は加熱硬化後に、-65℃～50℃の温度範囲、好ましくは0℃～50℃の温度範囲に少なくとも1つの軟化点を有し、かつ100℃～150℃における弾性率 E' が $1\text{MPa} \leq E' \leq 500\text{MPa}$ 、好ましくは $5\text{MPa} \leq E' \leq 100\text{MPa}$ 、さらに好ましくは、8

【0014】軟化点が-65℃より小さい物質は個体での形状を保つのが困難であり、現実的ではない。50℃より大きいと熱サイクル性に劣るので好ましくない。また100℃～150℃における弾性率 E' が1MPaより小さいと、ワイヤーボンディング性および耐リフロー性が低下するので好ましくない。 E' が100MPaより大きいと熱サイクル性が低下するので好ましくない。これは、TABテープ等の有機材料配線基板へのワイヤーボンディング条件が、100～150℃が標準的であるため、この領域の弾性率 E' が高いことが望ましいためである。一方、 E' が高すぎると熱サイクル時の応力緩和が難しく、本発明のように適正化することは有効な手段である。

【0015】本発明の接着剤組成物は加熱硬化後に、-65℃～50℃および100℃～200℃の温度領域、さらに好ましくは0℃～50℃および120℃～170℃にそれぞれ少なくとも1つの軟化点を有するようにするとさらに熱サイクル性の向上が図れる。これは、弾性率の変化を段階的に行わせ、熱サイクル時の応力変化を段階的に吸収できるためと考えられる。このような軟化点特性を得るための方法は特に限定されない。接着剤組成物自体にこのような軟化点特性を付与するには、軟化点の異なる熱可塑性樹脂あるいは熱硬化樹脂を複数用いるとともに、相互に適切な相溶性を有するものを選択する必要がある。相溶性はたとえば、接着剤組成物を厚さ25μm程度のフィルム状に成形し、JIS-K7105で規定される方法でヘイズを測定することで評価できる。この場合、上記の軟化点特性を得るにはヘイズは50～98であると好ましく、70～90であるとより好ましい。

【0016】該接着剤組成物は加熱硬化後の接着力が好ましくは 5Ncm^{-1} 以上、さらに好ましくは 10Ncm^{-1} 以上であると好適である。加熱硬化後の接着力が 5Ncm^{-1} より低い場合、パッケージの取り扱い時に剥離を生じたり、リフロー耐性が低下するので好ましくない。

【0017】接着剤層の厚みは、弾性率および線膨張係数との関係で適宜選択できるが、2～500μmが好ましく、より好ましくは20～200μmである。

【0018】本発明の接着剤組成物は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を必須成分としてそれぞれ少なくとも1種類以上含むことが必須であるが、その種類は特に限定されない。熱可塑性樹脂は接着性、可撓性、熱応力の緩和、低吸水性による絶縁性の向上等の機能を有し、熱硬化性樹脂は耐熱性、高温での絶縁性、耐薬品性、接着剤層の強度等の物性のバランスを実現するために必要である。

【0019】熱可塑性樹脂としては、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン樹脂(ABS)、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン-エチレン樹脂(SEBS)、炭素数1～8の側鎖を有するアクリル酸および/またはメタクリル酸エステル樹脂(アクリルゴム)、ポリビニルブチラル、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、等公知のものが例示される。また、これらの熱可塑性樹脂は後述の熱硬化性樹脂との反応が可能な官能基を有していてもよい。具体的には、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基、メチロール基、イソシアネート基、ビニル基、シラノール基等である。これらの官能基により熱硬化性樹脂との結合が強固になり、耐熱性が向上するので好ましい。熱可塑性樹脂として(B)の素材との接着性、可撓性、熱応力の緩和効果の点から炭素数1～8の側鎖を有するアクリル酸および/またはメタクリル酸エステルを必須共重合成分とする共重合体は特に好ましく、種々のものが使用できる。さらに、この場合官能基としてカルボキシル基を有する共重合体(D)に上述の他の官能基を有する共重合体(E)を混合して用いるとさらに好ましい。

【0020】熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、シアン酸エステル樹脂、等公知のものが例示される。特に、エポキシ樹脂およびフェノール樹脂は絶縁性に優れるので好適である。軟化点特性の制御には相溶性の制御が必要であるが、これらの熱硬化樹脂の構造と分子量を適切に選択することが有力な方法である。

【0021】エポキシ樹脂は1分子内に2個以上のエポキシ基を有するものであれば特に制限されないが、ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフェノールS、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ジシクロペンタジエンジフェノール、ジシクロペンタジエンジキシレノール等のジグリシジルエーテル、エポキシ化フェノールノボラック、エポキシ化クレゾールノボラック、エポキシ化トリスフェニロールメタン、エポキシ化テトラフェニロールエタン、エポキシ化メタキシレンジアミン、シクロヘキサンエポキサイド等の脂環式エポキシ、

等が挙げられる。さらに、難燃性付与のために、ハロゲン化エポキシ樹脂、特に臭素化エポキシ樹脂を用いることが有効である。この際、臭素化エポキシ樹脂のみでは難燃性の付与はできるものの接着剤の耐熱性の低下が大きくなるため非臭素化エポキシ樹脂との混合系とすることが有効である。臭素化エポキシ樹脂の例としては、テトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAの共重合型エポキシ樹脂、あるいは”BREN”-S（日本化薬（株）製）等の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。これらの臭素化エポキシ樹脂は臭素含有量およびエポキシ当量を考慮して2種類以上混合して用いても良い。

【0022】エポキシ樹脂の分子量も相溶性に関係するので軟化点特性に影響する。エポキシ樹脂の分子量は400～2000、より好ましくは600～1500である。400より低いとでは相溶性が良好であるが、接着剤組成物の弾性率が高くなりすぎるため熱ストレス性が低く好ましくない。2000を越えると架橋密度が低下し、耐熱性が得られないので好ましくない。相溶性にはエポキシ構造も重要であり、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールS等の熱可塑性樹脂と相溶性の悪い樹脂とジシクロペンタジエンジフェノール、ジシクロペンタジエンジキシレノール、水添ビスフェノールA等の飽和炭化水素基を有するために熱可塑性樹脂と相溶性の良い樹脂を適宜混合することも有効である。

【0023】フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等の公知のフェノール樹脂がいずれも使用できる。たとえば、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、p-フェニルフェノール等のアルキル置換フェノール、テルペン、ジシクロペンタジエン等の環状アルキル変性フェノール、ニトロ基、ハロゲン基、シアノ基、アミノ基等のヘテロ原子を含む官能基を有するもの、ナフタレン、アントラセン等の骨格を有するもの、ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフェノールS、レゾルシノール、ピロガロール等の多官能性フェノールからなる樹脂が挙げられる。

【0024】熱硬化性樹脂の添加量は熱可塑性樹脂100重量部に対して5～400重量部、好ましくは50～200重量部である。熱硬化性樹脂の添加量が5重量部未満であると、高温での弾性率低下が著しく、半導体装置を実装した機器の使用中に半導体集積回路接続用基板の変形が生じるとともに加工工程において取り扱いの作業性に欠けるので好ましくない。熱硬化性樹脂の添加量が400重量部を越えると弾性率が高く、線膨張係数が小さくなり熱応力の緩和効果が小さいので好ましくない。

【0025】本発明の接着剤層にエポキシ樹脂およびフェノール樹脂の硬化剤および硬化促進剤を添加することは何等制限されない。たとえば、3, 3', 5, 5' -

テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2', 3, 3'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4, 4'-トリアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯体等の三フッ化ホウ素のアミン錯体、2-アルキル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-アルキルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の有機酸、ジシアンジアミド、トリフェニルフォスフィン等公知のものが使用できる。これらを単独または2種以上混合して用いても良い。添加量は接着剤組成物100重量部に対して0.1～50重量部であると好ましい。

【0026】接着剤組成物および接着剤シートを取り扱う常温の環境下での硬化剤の硬化性、すなわち可使時間は50時間以上であると好ましく、100時間以上であるとさらに好ましい。本発明でいう可使時間とはビスフェノールAジグリシジルエーテル100重量部に硬化剤を5重量部混合した系を、30℃で保存したとき、30℃で測定した粘度 η が、調製直後の2倍となる時間で定義する。このような例として、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯体等の三フッ化ホウ素のアミン錯体、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、DBU（1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7）の有機酸塩、等が例示される。また硬化剤をマイクロカプセル化することにより、実質的に潜在硬化性を持たせることも可能であり、このような例としては、マイクロカプセル化イミダゾールであるHX-3741、HX-3088（旭化成（株）製）、マイクロカプセル化ジシアンジアミドであるHX-3613（旭化成（株）製）が例示される。

【0027】一方、硬化剤を2種以上混合して用いる際に、好ましくは可使時間50時間以上、さらに好ましくは100時間以上のカチオン重合性硬化剤およびアニオン重合性硬化剤をそれぞれ少なくとも1種含むと、接着剤組成物および接着剤シートの加熱硬化速度に対する保存寿命の比が、それぞれを単独で用いた場合より大きくなり好適である。この場合の、カチオン重合性硬化剤に対するアニオン重合性硬化剤の添加量比は0.1以上10以下が好ましく、0.5以上5以下であるとさらに好ましい。カチオン重合性硬化剤およびアニオン重合性硬

化剤の組み合わせの例として、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体とジシアンジアミド、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体と2-ヘプタデシルイミダゾール、5フッ化アンチモントリエチルアミン錯体とジシアンジアミド、アンモニウムテトラフェニルボレートとDBUのスルホン酸塩（サンアプロ（株）製、UCA T-603）、6フッ化アンチモンのスルホニウム塩（三新化学（株）製、“サンエイド” S I-100L）とジシアンジアミド、等が例示される。

【0028】以上の成分以外に、接着剤の特性を損なわない範囲で酸化防止剤、イオン捕捉剤などの有機、無機成分を添加することは何ら制限されるものではない。微粒子状の無機成分としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物等の金属水酸化物、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、タルク等の金属酸化物、炭酸カルシウム等の無機塩、アルミニウム、金、銀、ニッケル、鉄、等の金属微粒子、あるいはカーボンブラック、ガラスが挙げられ、有機成分としてはスチレン、NBRゴム、アクリルゴム、ポリアミド、ポリイミド、シリコン等の架橋ポリマが例示される。これらを単独または2種以上混合して用いても良い。微粒子状の成分の平均粒子径は分散安定性を考慮すると、0.2~5 μ が好ましい。また、配合量は接着剤組成物全体の2~50重量部が適当である。

【0029】本発明の半導体装置用接着剤シートとは、本発明の半導体装置用接着剤組成物を接着剤層とし、かつ少なくとも1層以上の剥離可能な保護フィルム層を有する構成のものをいう。たとえば、保護フィルム層/接着剤層の2層構成、あるいは保護フィルム層/接着剤層/保護フィルム層の3層構成がこれに該当する（図3）。接着剤層とは接着剤組成物の単膜以外にポリイミド等の絶縁性フィルムが積層された複合構造も含まれる。接着剤シートは加熱処理により硬化度を調節してもよい。硬化度の調節は、接着剤シートを配線基板あるいはICに接着する際の接着剤のフロー過多を防止するとともに加熱硬化時の水分による発泡を防止する効果がある。硬化度は、たとえば、JIS-K7210に規定される貼り合わせ加工温度における最低粘度（フローテスト法）で定義できる。フローテスト法は条件の規定が必要であるが、一例として温度を120℃、ダイ寸法2×10mm、試験圧力9.8MPaとすると3000~50000Pa・s、好ましくは6000~30000Pa・sが好適である。

【0030】ここでいう保護フィルム層とは、(A)絶縁体層および導体パターンからなる配線基板層（TABテープ等）あるいは(B)導体パターンが形成されていない層（スティフナー等）に接着剤層を貼り合わせる前

に、接着剤層の形態および機能を損なうことなく剥離できれば特に限定されないが、たとえばポリエステル、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、等のプラスチックフィルム、これらにシリコンあるいはフッ素化合物等の離型剤のコーティング処理を施したフィルムおよびこれらのフィルムをラミネートした紙、離型性のある樹脂を含浸あるいはコーティングした紙等が挙げられる。

【0031】接着剤層の両面に保護フィルム層を有する場合、それぞれの保護フィルム層の接着剤層に対する剥離力を F_1 、 F_2 （ $F_1 > F_2$ ）としたとき、 $F_1 - F_2$ は好ましくは5Nm⁻¹以上、さらに好ましくは15Nm⁻¹以上が必要である。 $F_1 - F_2$ が5Nm⁻¹より小さい場合、剥離面がいずれの保護フィルム層側になるかが安定せず、使用上重大な問題となるので好ましくない。また、剥離力 F_1 、 F_2 はいずれも好ましくは1~200Nm⁻¹、さらに好ましくは3~100Nm⁻¹である。1Nm⁻¹より低い場合は保護フィルム層の脱落が生じ、200Nm⁻¹を越えると剥離が不安定であり、接着剤層が損傷する場合があります、いずれも好ましくない。

【0032】次に本発明の接着剤組成物を用いた半導体装置用接着剤シートおよび半導体装置の製造方法の例について説明する。

【0033】(1) 接着剤シート

(a) 本発明の接着剤組成物を溶剤に溶解した塗料を、離型性を有するポリエステルフィルム上に塗布、乾燥する。接着剤層の膜厚は10~100 μ mとなるように塗布することが好ましい。乾燥条件は、100~200℃、1~5分である。溶剤は特に限定されないが、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Nメチルピロリドン等の非プロトン系極性溶剤単独あるいは混合物が好適である。

【0034】(b) (a)のフィルムに上記よりさらに剥離強度の弱い離型性を有するポリエステルあるいはポリオレフィン系の保護フィルム層をラミネートして本発明の接着剤シートを得る。さらに接着剤厚みを増す場合は、該接着剤シートを複数回積層すればよい。ラミネート後に、たとえば40~70℃で20~200時間程度熱処理して硬化度を調節してもよい。

【0035】(2) 半導体装置

(a) TAB用接着剤付きテープに35~12 μ mの電解銅箔を、130~170℃、0.1~0.5MPaの条件でラミネートし、続いてエアオープン中で80~170℃、の順次加熱キュア処理を行ない、銅箔付きTA

B用テープを作成する。得られた銅箔付きTAB用テープの銅箔面に常法によりフォトリソist膜形成、エッチング、レジスト剥離、電解ニッケルメッキ、電解金メッキ、ソルダーレジスト膜作成をそれぞれ行ない、配線基板を作成する。

【0036】(b) (a)の配線基板に、(1)で得られた接着剤シートを加熱圧着し、さらに接着剤シートの反対面にICを加熱圧着する。この状態で120～180℃の加熱硬化を行う。

【0037】(c) ICと配線基板を110～200℃、100～150kHz程度の条件でワイヤーボンディング接続した後、樹脂封止する。

【0038】(d) 最後にハンダボールをリフローにて搭載し、本発明の半導体装置を得た。

【0039】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例の説明に入る前に評価方法について述べる。

【0040】評価方法

(1) 評価用パターンテープ作成：TAB用接着剤付きテープ(#7100、(タイプ31NO-00FS)、東レ(株)製)に18μmの電解銅箔を、140℃、0.1MPaの条件でラミネートした。続いてエアオープン中で80℃、3時間、100℃、5時間、150℃、5時間の順次加熱キュア処理を行ない、銅箔付きTAB用テープを作成した。得られた銅箔付きTAB用テープの銅箔面に常法によりフォトリソist膜形成、エッチング、レジスト剥離、電解ニッケルメッキ、電解金メッキをそれぞれ行ない、評価用パターンテープサンプルを作成した。ニッケルメッキ厚は3μm、金メッキ厚は1μmとした。

【0041】(2) 接着力：(1)の評価用パターンテープの裏面に、130℃、0.1MPaの条件で本発明の接着剤シートをラミネートした後、シリコンウエハーを170℃、0.3MPaの条件で接着剤シートに加熱圧着した。引き続きエアオープン中で170℃、2時間加熱硬化処理を行なった。得られたサンプルのパターンテープを幅2mmになるように切断し、90°方向に50mm/minの速度で剥離し、その際の接着力を測定した。

【0042】(3) ワイヤーボンディング性：(3)の方法においてシリコンウエハーに替えてアルミ電極パッドを有するICを用い、図2の構造の評価用半導体装置を作成した。これに、25μmの金ワイヤーを150℃、110kHzでボンディングした。評価はワイヤーの引っ張り強度測定にて行った。

【0043】(4) 耐リフロー性：上記(3)の方法で作成した30mm角のサンプルを、85℃、85%RHの雰囲気下で168時間調湿した後、すみやかに最高温度230℃、10秒の赤外線リフロー炉を通過させ、膨

れおよび剥がれを確認した。

【0044】(5) 熱サイクル試験：上記(4)の方法で作成した20mm角の評価用半導体装置サンプルを、熱サイクル試験器(タバイエスペック(株)製、PL-3型)中で、-20℃～100℃、最低および最高温度で各1時間保持の条件で600サイクル処理し、剥がれの発生を評価した。

【0045】(6) ヘイズ測定：25μm厚の接着剤シートを作成し、ヘイズメーター(スガ試験機(株)製、HGM-2DP型)を用いてJIS-K7105に準拠してヘイズを測定した。

【0046】(7) 硬化度(流動性)：フローテスター(島津製作所(株)製、CFT-500D-PC型)を用いてJIS-K7210に準拠して120℃の粘度を測定した。ダイ寸法2×10mm、試験圧力9.8MPaとした。試料は塗工直後の未硬化状態の接着剤シートを用いた。

【0047】(8) 弾性率および軟化点：動的粘弾性測定装置(オリエンテック(株)製、REOVIBLON DDV-II型)を用いて、周波数35Hz、昇温速度2℃/minの条件で貯蔵弾性率E'、損失弾性率E''、tanδ(=E''/E')をそれぞれ測定した。軟化点はtanδのピーク温度を採用した。サンプルは、100℃1時間の後170℃2時間加熱硬化させた0.5mm厚みのものを使用した。

【0048】実施例1

(接着剤シートの作成) 球状シリカ(アドマテックス(株)製、SO-C5)をトルエンと混合した後、サンドミル処理してシリカ分散液を作成した。この分散液に、ブチルアクリレートを主成分とするカルボキシル基含有アクリルゴム(帝国化学産業(株)製、SG70LDR)、同じくブチルアクリレートを主成分とするエポキシ基含有アクリルゴム(帝国化学産業(株)製、SGP-3DR)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、"エピコート"1001、エポキシ当量470)およびジシクロペンタジエンジシレンオール型エポキシ樹脂(東都化成(株)製、"エポトート"YDDP-100、エポキシ当量260)、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、ジシアンジアミドおよび分散液と等重量のメチルエチルケトンをそれぞれ表1の組成比となるように加え、30℃で攪拌、混合して接着剤溶液を作成した。この接着剤溶液をバーコータで、シリコン離型剤付きの厚さ38μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(藤森工業(株)製"フィルムバイナ"GT)に約50μmの乾燥厚さとなるように塗布し、120℃で5分間乾燥し、本発明の半導体装置用接着シートを作成した。組成を表1に、特性を表2に示す。

【0049】(半導体装置の作成) TAB用接着剤付きテープ(タイプ#7100、(31NO-00FS)、

東レ(株)製)に18 μ mの電解銅箔を、140℃、0.1MPaの条件でラミネートした。続いてエアオープン中で80℃、3時間、100℃、5時間、150℃、5時間の順次加熱キュア処理を行ない、銅箔付きTAB用テープを作成した。得られた銅箔付きTAB用テープの銅箔面に常法によりフォトレジスト膜形成、エッチング、レジスト剥離、電解ニッケルメッキ、電解金メッキ、フォトソルダーレジスト加工をそれぞれ行ない、パターンテープを作成した。ニッケルメッキ厚は3 μ m、金メッキ厚は1 μ mとした。続いてパターンテープの裏面に、130℃、0.1MPaの条件で本発明の接着剤シートをラミネートした後、アルミ電極パッドを有するICを170℃、0.3MPaの条件で接着剤シートに加熱圧着した。次にエアオープン中で170℃、2時間加熱硬化処理を行なった。続いてこれに、25 μ mの金ワイヤーを150℃、110kHzでボンディングした。さらに液状封止樹脂(チップコート8118、ナミックス(株)製)で封止した。最後にハンダボールを搭載し、図1の構造の半導体装置を作成した。

【0050】実施例2

ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、"エピコート"157S、エポキシ当量200)、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、"エピコート"YL6663、エポキシ当量205)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、イミダゾール系マイクロカプセル化硬化剤(旭化成(株)製、"ノバキュア"HX-3088)を用いた以外は実施例1と同様にして接着剤シートを得た。組成を表1に、特性を表2に示す。

表1

組 成	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
熱可塑性樹脂	アクリルゴム SG 70LDR =50 SG P-3DR =50	アクリルゴム SG 70LDR =50 SG P-3DR =100	アクリルゴム SG 70LDR =50 XF-1834 =50	アクリルゴム AR-71 =100	アクリルゴム 比較品 =100
エポキシ樹脂	Ep1001 =70 YDDP-100 =10	Ep157S =30 YL6663 =10	Ep1001 =70	Ep828 =700	Ep828 =5
フェノール樹脂	—	—	CKM1282 =10	—	—
硬化剤1 (可使時間/h)	BF ₃ MEA =0.5 (600以上)	HX3088 =1.0 (2500以上)	BF ₃ MEA =0.5 (600以上)	MPD =70 (10)	2E4MZ =5 (4)
硬化剤2 (可使時間/h)	DICY =0.5 (600以上)	DDS =5 (600以上)	DDS =5 (600以上)	—	—
無機微粒子	シリカ SO-C5 =70	シリカ SO-C5 =70	シリカ SO-C5 =70	シリカ SO-C5 =100	—

* 【0051】実施例3

カルボキシル基含有アクリルゴム(帝国化学産業(株)製、SG70LDR)、ブチルアクリレートを主成分とする水酸基含有アクリルゴム(トウペ(株)製、XF-1834)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、"エピコート"1001、エポキシ当量470)、フェノールレゾール樹脂(昭和高分子(株)製、CKM1282)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体を用いた以外は実施例1と同様にして接着剤シートを得た。組成を表1に、特性を表2に示す。

【0052】比較例1

活性塩素基含有アクリルゴム(日本ゼオン(株)製、AR-71)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル(株)製、"エピコート"828、エポキシ当量186)、メタフェニレンジアミンを用いた以外は実施例1と同様にして接着剤シートを得た。組成を表1に、特性を表2に示す。

【0053】比較例2

溶液重合法により、ブチルアクリレート/エチルアクリレート=90/10(モル比)で重量平均分子量30万のアクリルゴム(比較品1)を合成した。このアクリルゴムを用いて、エポキシ樹脂(油化シェル(株)製、"エピコート"828、エポキシ当量186)、2-エチル-4-メチルイミダゾール加え、実施例1と同様にして接着剤シートを得た。組成を表1に、特性を表2に示す。

【0054】

【表1】

*

【0055】BF₃MEAは三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、DICYはジシアンジアミド、MPDはメタフェニレンジアミン、DDSは4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2E4MZは2-エチル-4-メチ*

*ルイミダゾールを示す。樹脂組成はいずれも重量部を示す。

【0056】
【表2】

表2

評価項目	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
低温软化点 (℃)	35	30	46	88	-17
高温软化点 (℃)	137	135	155	186	なし
100～150℃の弾性率 (MPa)	66～12	30～8	74～41	710～620	0.7～0.3
硬化後接着力 (N/cm)	15	22	18	3	10
ワイヤーボンディング強度 (N/cm ²)	1.2×10 ⁴	0.9×10 ⁴	1.1×10 ⁴	1.0×10 ⁴	ボンディング不可
耐リフロー性 (230℃)	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れ発生	膨れ発生
熱サイクル試験	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離発生	剥離発生
流動性 (Pa・s)	9×10 ³	3×10 ³	4×10 ³	2×10 ³	8×10 ³
ヘイズ	88	72	85	45	17

【0057】表1および表2の実施例および比較例から本発明により得られる半導体装置用接着剤組成物は、加工性、接着力、ワイヤーボンディング性、熱サイクル信頼性および耐リフロー性に優れることがわかる。

【0058】

【発明の効果】本発明は加工性、接着力、ワイヤーボンディング性、熱サイクル信頼性および耐リフロー性接着力に優れる新規な半導体装置用接着剤組成物およびそれを

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体装置用接着剤組成物および半導*

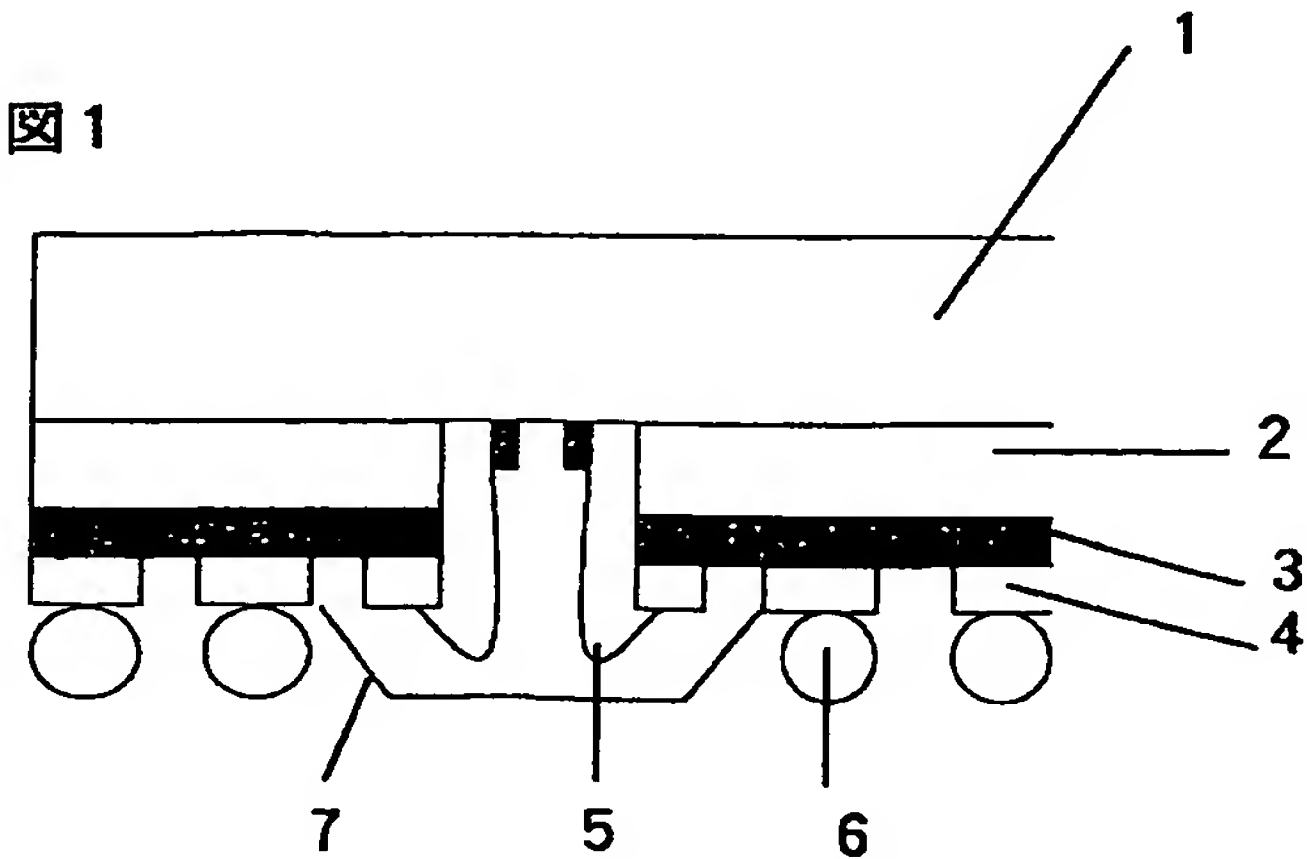
※体装置用接着剤シートを用いたBGA型半導体装置の一態様の断面図。

【図2】本発明の半導体装置用接着剤シートの一態様の断面図。

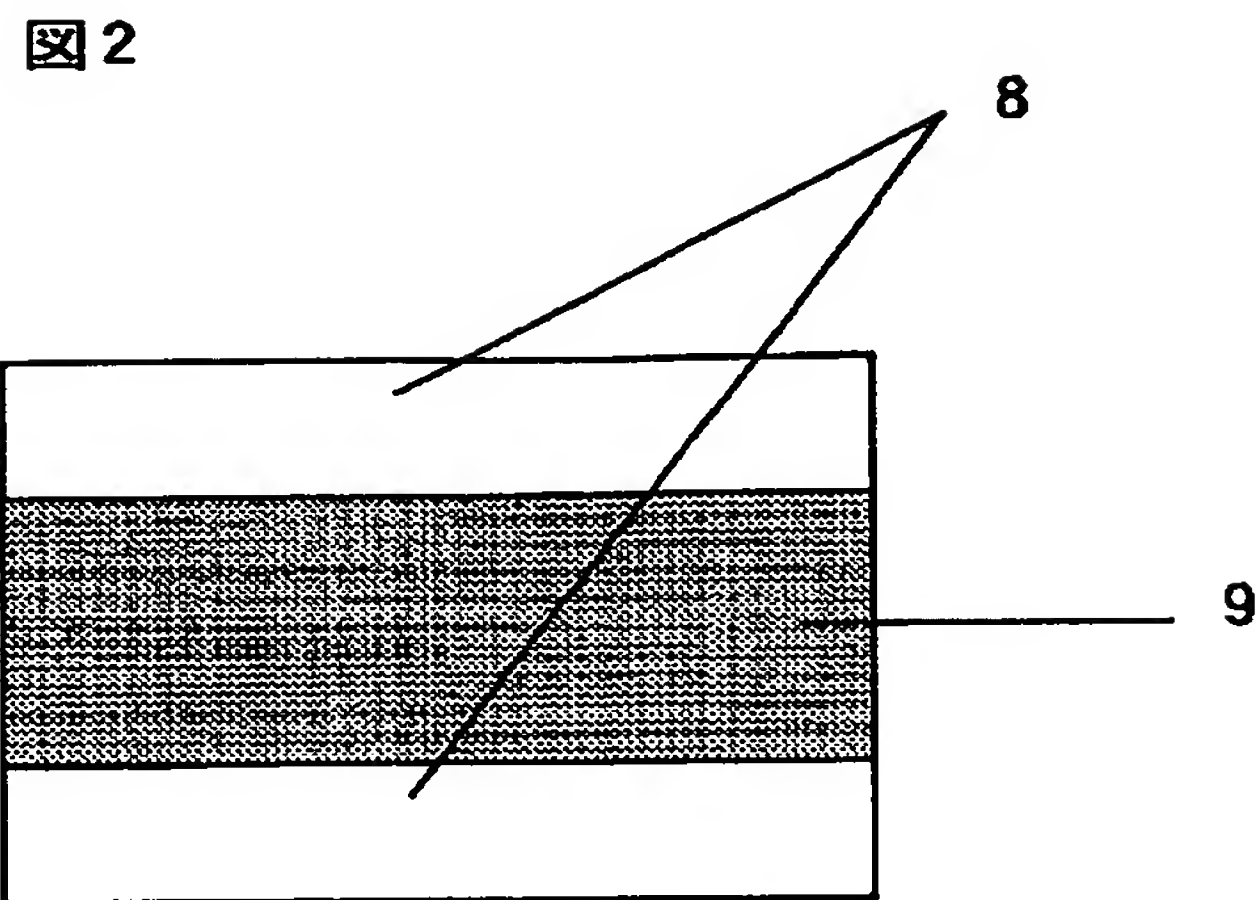
【符号の説明】

- 1 半導体集積回路
- 2、9 本発明の接着剤組成物より構成される接着剤層
- 3 配線基板層
- 4 半田ボール接続用の導体部
- 5 ボンディングワイヤー
- 6 半田ボール
- 7 封止樹脂
- 8 本発明の接着剤シートを構成する保護フィルム層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H O 1 L 21/60 23/12	3 0 1	H O 1 L 21/60 23/12	3 0 1 A L

F ターム(参考) 4J004 AA02 AA05 AA08 AA10 AA12
AA13 AA15 AA16 AB05 CA06
CB03 DA02 DA03 DB03 FA05
FA08
4J040 CA051 CA052 CA071 CA072
CA081 CA082 DD071 DD072
DF031 DF032 DN031 DN032
EB031 EB032 EB131 EB132
EC001 EC002 ED001 ED002
EF001 EF002 EG001 EG002
EH031 EH032 GA01 GA05
GA07 GA11 GA13 GA29 JB02
KA16 LA06 LA08 LA11 MA02
MA10 MB09 NA20
5F044 AA02